

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 38 26 503 C 2

⑮ Int. Cl. 5:
B 01 J 23/89
B 01 D 53/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 5170 Jülich, DE;
Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 5000
Köln, DE

⑯ Erfinder:

Chakraborty, Amiya K., Dipl.-Ing. Dr., 5042 Erftstadt,
DE; Kersting, Edmund, Dipl.-Ing., 5063 Overath, DE;
Rohde, Jürgen, Dipl.-Ing., 5060 Bergisch Gladbach,
DE; Klatt, Karl-Heinz, Ing.(grad.); Wenzl, Helmut,
Prof., 5170 Jülich, DE; Konrad, Ralf, 6349 Sinn, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 36 04 416 A1

⑯ Katalysator zur Beseitigung von Wasserstoff aus einem wasserstoff- und sauerstoffhaltenden Gasgemisch

DE 38 26 503 C 2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Katalysator der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegebenen Art zur Beseitigung von Wasserstoff aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch.

Aus einem Metallschichtsystem bestehende Katalysatoren sind zur Verhinderung von Detonationen insbesondere bei Kernreaktorunfällen vorgesehen, bei denen Wasserstoff im Reaktor-Sicherheitsbehälter freigesetzt wird. Aus der DE-OS 36 04 416 ist ein Metallschichtsystem bekannt, das bei Normalbetrieb in geschlossenen Behältnissen in der Reaktoranlage unterzubringen ist. Die Behältnisse öffnen sich vor und bei Entwicklung eines explosiven Knallgasgemisches und geben das Metallschichtsystem frei, damit dieses als Katalysator wirkt und den Wasserstoffanteil im explosionsgefährdeten Raum der Reaktoranlage durch Oxidation unter Beseitigung von Wasser verringert.

Nachteilig ist, daß die Gasatmosphäre insbesondere bei Reaktorunfällen Gasanteile aufweisen kann, die die katalytische Wirkung des Metallschichtsystems herabsetzen können. Insbesondere Joddampf oder schwefel- oder phosphorthaltige Gasantenteile sowie Kohlenmonoxid CO führen zur Vergiftung des Katalysators.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen die Wasserstoffbeseitigung beeinflussenden Katalysator zu schaffen, dessen katalytische Wirkung auch bei Anwesenheit von CO und aggressiven Gasantenteilen, wie Jod, Schwefel und Phosphor, nicht wesentlich beeinflußt wird.

Diese Aufgabe wird durch den aus einem Metallschichtsystem der eingangs genannten Art bestehenden erfindungsgemäßen Katalysator mit den in Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst. Die Pd-enthaltende Oberflächenschicht besteht aus einer PdNiCu-Legierung und der Träger aus Al, Cu, Ni oder deren Legierungen, d. h. aus einem Material mit hoher Wärmeleitfähigkeit und Wärme Kapazität sowie hohem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Solche Materialien dienen nicht nur als Wärme puffer bei Aufnahme der Lösungs- und Reaktionswärme insbesondere bei Beginn der katalytischen Oxidation, sie unterstützen wegen ihrer hohen Wärmeausdehnung relativ zur Wärmeausdehnung der als Zwischenschicht gewählten Metalle auch das gewünschte Aufreiten der Beschichtung. Hinsichtlich ihrer hohen Wärmeausdehnung sind als Trägermaterial vor allem Al und Al-Legierungen geeignet.

Der Träger weist eine Stärke von 100 µm bis 10 mm, die Zwischenschicht und Oberflächenschicht eine Stärke von jeweils 1 A bis 20 µm auf. Wird in der Zwischenschicht Wasserstoff gelöst, der durch die PdNiCu-Oberflächenschicht diffundiert, so weitet sich unter Ausbildung von Reaktions- und Lösungswärme das Metallgitter der Zwischenschicht. Bei dieser Gitteränderung bleibt zwar die Bindung der Metale am Trägerblech erhalten, die Oberflächenschicht aus PdNiCu reißt jedoch infolge der sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnung der einzelnen Schichten des Katalysators auf. Dies ist bei Anwesenheit von aggressiven Medien im Gasgemisch sehr vorteilhaft, weil dabei stets frische unverbrauchte Katalysatoroberfläche freigelegt wird, die die Oxidation des Wasserstoffs unabhängig von ggf. durch aggressive Medien vergifteten Katalysator fördert. Bei den angegebenen Abmessungen für Träger, Zwischenschicht und Oberflächenschicht ist der Katalysator trotz erheblicher Wärmeentwicklung in der Zwischenschicht durch Wärmeaufnahme und -ableitung im Träger sowie Wärmeabfuhr von der Oberfläche des Metallschichtsys-

tems auf niedriger Temperatur zu halten, insbesondere auf einer Temperatur, die unterhalb der Zündtemperatur des vorhandenen Knallgasgemisches liegt. Der Katalysator ist auch mechanisch stabil und verformt sich bei Reaktion von Oberflächenschicht und Zwischenschicht mit dem Wasserstoff nicht.

Die verhältnismäßig dünnen Zwischenschichten und Oberflächenschichten lassen sich nicht nur auf Trägerblechen oder -folien, sondern auch auf Netzen oder Stäben, die als Träger verwendet werden, aufdampfen oder aufspüren.

Bevorzugt wird als Träger ein Trägerblech eingesetzt, das beidseitig eine Zwischenschicht und eine Oberflächenschicht aus PdNiCu oder das nur auf einer Seite eine Zwischenschicht und eine Oberflächenschicht und auf der anderen Seite nur die Oberflächenschicht aus PdNiCu aufweist. Bei einer solchen Ausbildung hat sich ergeben, daß auch unterschiedlich wirksame Katalysatortypen bei gleichzeitiger Anwesenheit im Gasgemisch beherrschbar sind und sich auf beiden Seiten des Metallschichtsystems unterschiedliche Abscheidungen bilden. Die Zwischenschicht kann vorteilhaft auf einem mit einer PdNiCu-Schicht beschichteten Trägerblech aufgebracht sein.

Die Metallschichtsysteme lassen sich zur katalytischen Wasserstoffoxydation in neben Wasserstoff und Sauerstoff zusätzlich jod-, schwefel-, phosphor- und bleihaltigen Gasgemischen einsetzen, Patentanspruch 4. Auch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Gasgemisch behindert die Katalyse nicht.

In der Zeichnung sind Querschnitte durch verschiedene Metallschichtsysteme schematisch dargestellt. Dabei zeigt

Fig. 1 ein beidseitig gleichartig beschichtetes Metallschichtsystem;

Fig. 2 ein Metallschichtsystem mit unterschiedlicher Beschichtung des Trägers;

Fig. 3 ein Metallschichtsystem mit dreifacher Beschichtung des Trägers.

In Fig. 1 ist ein Metallschichtsystem mit einem Trägerblech 1 dargestellt, das beidseitig mit einer Zwischenschicht 2 und einer Oberflächenschicht 3 beschichtet ist. Das Trägerblech 1 besteht aus Aluminium, die Zwischenschicht 2 aus Vanadium, die Oberflächenschicht 3 aus PdNiCu. Statt Aluminium lassen sich auch andere wärmeleitfähige Metalle mit im Verhältnis zu den Beschichtungswerkstoffen insbesondere zur Zwischenschicht hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten, wie beispielsweise Cu oder Ni oder entsprechende Legierungen, einsetzen. Für die Zwischenschicht sind statt Vanadium auch Nb, Ta, Zr oder Ti geeignet. Im dem durch die Fig. 1 erläuterten Ausführungsbeispiel ist die Zwischenschicht 2 auf dem Trägerblech 1, die Oberflächenschicht 3 auf der Zwischenschicht 2 aufgespürt worden. Das Trägerblech 1 wurde zur Erhöhung der Hälfestigkeit der Beschichtung vor dem Aufbringen der Schichten aufgerautet (beispielsweise durch Sandstrahlen mit anschließender Reinigung), wobei die mittlere Rauhiefe stärker war als die Dicke der späteren Beschichtung. Dabei betrug die mittlere Rauhiefe 10 µm. Beim Spüren oder Aufdampfen der Beschichtung, insbesondere bei ionenunterstütztem Aufdampfen bleibt die Rauhigkeit dann weitgehend erhalten, so daß sich eine große wirksame Oberflächenschicht bildet.

In Fig. 2 ist ein Metallschichtsystem wiedergegeben, dessen Trägerblech 1' auf einer seiner Seiten eine Beschichtung aufweist, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist, nämlich eine Zwischenschicht 2' aus V und eine Oberflächen-

schicht 3' aus PdNiCu, auf dessen anderer Seite jedoch nur eine PdNiCu-Schicht als Oberflächenschicht 3'' ohne Unterschichtung mit V aufgebracht ist. Es hat sich gezeigt, daß bei dieser Ausbildung die Oberflächenschichten 3' und 3'' bei Einsatz des Metallschichtsystems als Katalysator zur Wasserstoffbeseitigung in jod-, schwefel- und phosphorhaltigen Gasgemischen unterschiedliche Niederschläge aufweisen: während auf der Oberflächenschicht 3', die auf eine Zwischenschicht aus V aufgesputtert oder aufgedampft ist, im wesentlichen jod- und schwefelhaltige Niederschläge erzeugt werden, weisen die Niederschläge auf der Oberflächenschicht 3'' im wesentlichen Phosphor auf.

In Fig. 3 ist ein Metallschichtsystem wiedergegeben, bei dem das Trägerblech 1' dreifach beschichtet wurde. Zunächst war auf das Aluminium-Trägerblech PdNiCu aufgetragen worden (Schicht 4), dann eine Zwischenschicht 2' aus V und schließlich die Oberflächenschicht 3' aus PdNiCu. In diesem durch die Fig. 3 erläuterten Ausführungsbeispiel sind alle Schichten beidseitig auf dem Trägerblech aufgesputtert worden. Selbstverständlich ist die Beschichtung, aber beispielsweise, wie in Fig. 2 gezeigt, auch variierbar. Die Dreifachbeschichtung läßt sich somit mit einer Doppelschicht nach Fig. 1 oder auch mit einer einfachen PdNiCu-Schicht wie in Fig. 2 kombinieren.

In den durch die Fig. 1 bis 3 erläuterten Ausführungsbeispielen wurden Metallschichtsysteme mit folgenden Abmessungen eingesetzt:

Trägerblech (Al): 1 mm
Zwischenschicht (V): 2000 bis 5000 Å
Oberflächenschicht (PdNiCu): 1000 Å

Die Metallschichtsysteme wurden als Katalysatoren in Gasatmosphären erprobt, die als aggressive Gase jod-, schwefel- und phosphorhaltige Gasantile aufwiesen. Die Gasatmosphäre war wie folgt zusammengesetzt: In unter Atmosphärendruck von 1 bar stehende Raumluft wurden 10 Vol.-% H₂, ca. 1 Vol.-% J und S, ca. 0,05 Vol.-% Cl und Ph, bis zu 5 Gew.-% Cs₂(CO)₃ sowie bis zu 1 Vol.-% CO eingeleitet. Durch die katalytische Wirkung der Metallschichtsysteme nahm die Wasserstoffkonzentration im vorgenannten, statisch gehaltenen Gasgemisch von Luft, Wasserstoff und Aerosolen innerhalb eines Zeitintervalls von 4 bis 6 min von 10 Vol.-% auf 1 Vol.-% ab. Detonationen traten nicht auf.

Mit Zwischenschichten aus Nb, Ta, Ti oder Zr lassen sich vergleichbare Ergebnisse erzielen. Die optimalen Schichtdicken für die Zwischenschichten betragen 10 Å bis 20 µm, bevorzugt 2000 Å, insbesondere für V. Die Trägerblechstärke oder die Stärke der Stäbe oder Netzdrähte kann zwischen 100 µm bis zu 1 cm je nach erforderlicher thermischer Qualität (insbesondere niedriger Wärmekapazität) und Stabilität der Träger gewählt werden. Optimal handhabbar und wirksam sind die Metallschichtsysteme unter Verwendung von Al-Trägerblechen mit 1 mm Dicke.

Als PdNiCu-Oberflächenschicht hat sich eine PdNi-Cu-Legierung bewährt, die 95 Gew.-% Pd, 4 Gew.-% Ni und 1 Gew.-% Cu enthält. Als untere Grenze für Pd ist in der PdNiCu-Legierung 80 Gew.-% Pd möglich, für Ni und Cu ergeben sich als maximale Grenzwerte 20 Gew.-% Ni und 10 Gew.-% Cu, wobei die Metalgehalte innerhalb der vorgenannten Grenzen entsprechend abzustimmen sind. Die Metallschichtsysteme haben sich auch als Katalysatoren bei bleihaltigen Gasgemischen

bewährt.

In allen Fällen konnten keine oder nur geringe Differenzen bei der Beseitigung des Wasserstoffs mit den oben angegebenen aus den Metallschichtsystemen bestehenden Katalysatoren beobachtet werden. Die Grenzen der Schichtdicken werden im wesentlichen durch die erforderliche Hafestigkeit, die Wärmeaufnahme und -ableitung zur Verhinderung einer Temperatursteigerung bis zur Selbstzündung des Gasgemisches sowie insgesamt durch die für den Umsatz notwendige Materialmenge bestimmt.

Patentansprüche

- Katalysator zur Beseitigung von Wasserstoff aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, der aus einem Metallschichtsystem mit zumindest einer dem Gasgemisch zugewandten Palladium enthaltendem Oberflächenschicht besteht, die über eine aus V, Nb, Ta, Ti oder Zr bestehenden Zwischenschicht mit einem gegebenenfalls aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung bestehenden Träger verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladium enthaltende Oberflächenschicht aus einer PdNiCu-Legierung und der Träger aus Aluminium, Kupfer, Nickel oder deren Legierungen bestehen, wobei der Träger eine Stärke von 100 µm bis 10 mm und die Zwischenschicht sowie die Oberflächenschicht eine Stärke von jeweils 1 Å bis 20 µm aufweisen.
- Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein beidseitig mit der Zwischenschicht und der Oberflächenschicht beschichtetes oder ein auf einer Seite mit der Zwischenschicht und der Oberflächenschicht und auf der anderen Seite mit der Oberflächenschicht ohne Zwischenschicht beschichtetes Trägerblech verwendet wird.
- Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht auf einem mit einer PdNiCu-Schicht beschichteten Trägerblech aufgebracht ist.
- Verwendung des Katalysators nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3 zur Oxidation von Wasserstoff in einer neben Wasserstoff und Sauerstoff zusätzlich Jod-, Schwefel- und Phosphor-Verunreinigungen enthaltenden Gasatmosphäre.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

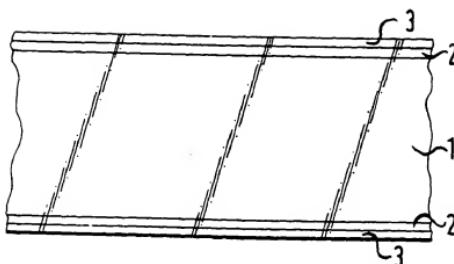


FIG. 2

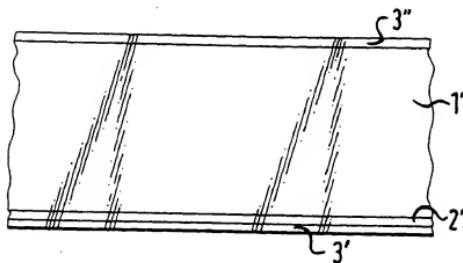


FIG. 3

